

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.736.6

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ СИЛИКАТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

М. Г. МАНВЕЛЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, М. С. ГАСПАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 19 VII 1972

Разработана методика получения самооттененных платиной угольных реплик с высокодисперсных порошкообразных частиц силикатных материалов различной дисперсности и пористости. На ряде образцов показано, что при использовании данной методики препарирования можно получать достаточно прочные реплики с поверхности частиц любого размера.

Реплики хорошо передают строение скелета образца: размеры и форму частиц, образующих скелет, характер их упаковки, а также пористость.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Целью настоящего сообщения является рекомендация методики по исследованию порошкообразных силикатных материалов методом электронной микроскопии.

Порошкообразные силикатные материалы обычно исследуются прямым просмотром в электронном микроскопе. Это дает ограниченную информацию о морфологии и размерах частиц и имеет ряд существенных недостатков: необходимость в тщательном растирании порошка для подготовки суспензии, что нарушает геометрическую цельность образца (изменение размера и формы частиц в зависимости от степени дробления); агрегация частиц при высушивании суспензии на подложке, приводящая к искажению действительной структуры исследуемого вещества.

Более универсальным, лишенным вышеуказанных недостатков, является метод реплик [1—3]. Сущность его заключается в просматривании в электронном микроскопе не самого образца, а тонкой пленки-отпечатка (обычно толщиной 50—100 Å), снятой с поверхности образца. Он нашел самое широкое применение при исследовании гранулированных и монолитных образцов [4,5]. Однако для исследования порошкообразных материалов эта методика неприменима: приходится работать с частицами размером 100—200 мк и меньше. Нанести реплику, а затем отделить ее от частиц столь малого размера практически невозможно.

Нами разработана методика получения платино-угольных реплик с поверхности порошкообразных силикатных материалов. Объектами исследования служили порошки кремнезема (как промышленного, марки КСК, так и полученного при комплексной переработке нефелиновых сиенитов [6] путем карбонизации растворов метасиликата натрия), кварца, алюмосиликата и силиката хрома.

Экспериментальная часть

Сущность разработанной нами методики заключается в следующем. На покровное стекло (2×2 см) наносится капля суспензии исследуемого вещества в таком количестве, чтобы после испарения жидкости на поверхности стекла остался слабый налет порошка (излишки сдуваются). Покровное стекло вместе с порошком помещается в вакуум-напылительную установку, где на поверхность частиц напыляется платино-угольная реплика. Полученный таким способом препарат помещается на поверхность плавиковой кислоты или смеси (1:1) плавиковой и соляной кислот (в случае растворения частиц силиката металла). Тонкое покровное стекло легко растворяется в плавиковой кислоте. Хорошо растворяются в соответствующих растворителях и частицы исследуемых порошков; поэтому на поверхности растворителя, спустя 1—2 часа, остается тонкая пленка—угольный отпечаток с поверхности частиц. Реплика вылавливается золотой петлей и тщательно промывается в дистиллированной воде, а затем в ацетоне и эфире, высушивается и просматривается в электронном микроскопе*.

Успех опыта в значительной мере зависит от правильного подбора растворителя, степени равномерного покрытия частицами поверхности покровного стекла и, особенно, от толщины слоя порошка (он должен быть небольшим—слабый налет, чтобы обеспечить достаточно прочное сцепление частиц порошка с поверхностью стекла). При исследовании грубодисперсных частиц (≥ 300 мк) возможно «сдувание» частиц с поверхности стекла во время откачки в вакуум-напылительной установке. При препарировании таких грубодисперсных порошков суспензия или сухой порошок наносилась на покровное стекло, поверхность которого была предварительно покрыта тонкой пленкой желатин (желатина слегка подсушивалась до липкого состояния). Последовательность операций отделения реплики от грубодисперсных частиц следующая: растворение покровного стекла в плавиковой кислоте, растворение желатин в горячей воде, затем частиц порошка в соответствующем растворителе.

Эта методика была применена и при исследовании структуры свежеприготовленных гелей кремнезема и силиката хрома. Гель помещался на покровное стекло и «размазывался» в виде тонкой, еле заметной пленки. Затем покровное стекло с закрепленным гелем помещалось в вакуум-напылительную установку для напыления реплики. Последующие операции по отделению реплики те же, что и при препарировании тонкодисперсных порошков.

Во всех случаях препарирования предлагаемая методика дает 100%-ный выход годных для просмотра реплик. Поскольку общая поверхность покровного стекла достаточно большая (по отношению к

* Последняя операция требуется для замены воды жидкостью с небольшим поверхностным натяжением, иначе реплика при высыхании будет разорвана силами поверхностного натяжения воды.

объектодержателю микроскопа), то возможно проведение исследования различных участков образца.

Для наглядности преимущества предлагаемой методики из большого количества полученных нами микрофотографий приводятся лишь три типичные для одного и того же образца порошка кремнезема (полученного карбонизацией раствора метасиликата натрия), достаточно полно иллюстрирующие результаты проведенных опытов. При сравнении снимков (рис. 1А-В) видна зависимость морфологии образца от степени измельчения вещества. Так например, из рис. 1А видно, что образец состоит из частиц всевозможных размеров (от 3000 до 100 Å) и форм, в то время как из рис. 1Б можно сделать вывод, что для образца прежде всего характерна большая однородность частиц по размерам (100—200 Å) и формам. Относительно крупные частицы, видимые на рис. 1А, являются результатом агрегации более мелких частиц. Таким образом, достоверность информации зависит от степени измельчения, и контроль в этом случае можно осуществлять только многократным просмотром в электронном микроскопе. Угольная реплика (толщина 50—100 Å) является отпечатком поверхности частицы и в точности передает все детали рельефа скелета образца. Из микрофотографии реплики (рис. 1В) видно, что исследуемый кремнезем имеет плотноупакованную глобулярную структуру; размер глобул 100—150 Å.

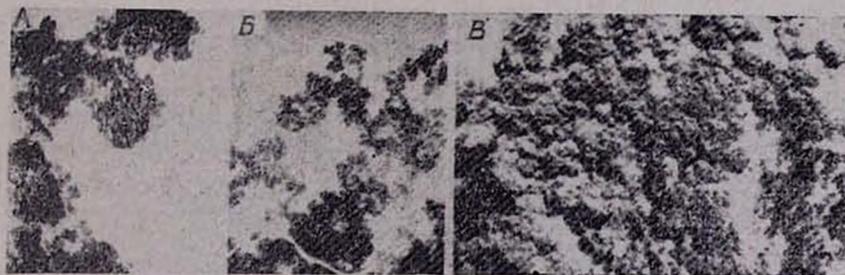


Рис. 1. Микрофотографии порошка кремнезема. Прямой просмотр в электронном микроскопе: А — без предварительного измельчения; Б — тонкое измельчение в агатовой ступке; В — снимок реплики. Ув. 75000.

На рис. 2 А,Б приведены микрофотографии другого образца порошка двуоксида кремния, который, согласно рентгеноструктурному анализу, имеет кристаллическое строение. Электронографическое исследование показало, что образец неоднороден по составу и кроме кристаллической фазы содержит аморфный кремнезем. Прямой просмотр порошка в электронном микроскопе не дал однозначного ответа—на экране наблюдалось нагромождение осколков частиц, как и на рис. 1А. Просмотр реплики показал, что образец действительно неоднороден по геометрической структуре. На рис. 2А отчетливо видны три резко отличающиеся по морфологии структуры: рыхлоупакованная глобулярная структура $d_{\text{в.к.}} = 50\text{Å}$, плотная мелкозернистая масса и грубодисперсные участки, содер-

жащие четко ограниченные образования. Глобулярная структура вообще характерна для аморфного кремнезема [2,4], а грубодисперсные участки при большем электронном увеличении оказались скоплением плотно-сросшихся кристаллов. На снимке четко видны поверхности скола и ступени роста кристаллов (рис. 2Б).

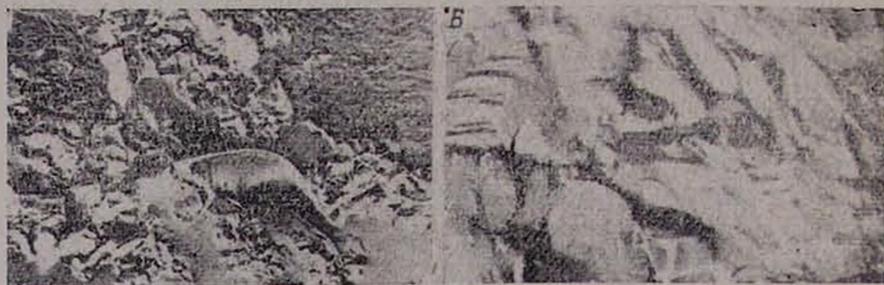


Рис. 2. Микрофотография самооттененных платиной угольных реплик порошка двуокиси кремния: А — ув. 10000; Б — ув. 100000.

Ниже приведены микрофотографии алюмосиликата (содержание $Al_2O_3=10\%$) и силиката хрома, последний препарировался в гелеобразном состоянии. При препарировании грубодисперсных, рыхлых частиц алюмосиликата был применен второй способ—нанесение частиц порошка на покровное стекло, поверхность которого обрабатывалась желатиной. Как видно из микрофотографий (рис. 3), алюмосиликат имеет гру-



Рис. 3. Микрофотография самооттененной платиной угольной реплики порошка алюмосиликата. Ув. 75000.

бодисперную губчатую структуру, подобную структуре пористых стекол или геометрически модифицированных силикагелей с малой величиной удельной поверхности (рис. 4); плотная стеклообразная масса пронизана широкими порами—полостями различной формы и направления. Так например, одна из пор (в центре снимка) имеет в начале хода диаметр

до 5000 Å, глубина хода того же порядка; в нижней плоскости снимка видно как она переходит в три более узкие поры: $d_{\text{в.м.}} = 1000-1250 \text{ Å}$. Гелеобразный образец силиката хрома (рис. 4) имеет однородное крупноглобульное строение скелета; размер глобул порядка 250—500 Å. Просмотр стереоснимков показал, что в общей массе упаковка глобул рыхлая. Между цепочками контактирующих глобул видны извилины пор ($d_{\text{в.м.}} = 200-300 \text{ Å}$).



Рис. 4. Микрофотография самооттененной платиной угольной реплики геля силиката хрома. Ув. 75000.

Разработанная нами методика получения прочных платино-угольных реплик дает возможность исследовать методом электронной микроскопии порошкообразные силикатные материалы любой дисперсности и пористости. Надежность получения прочной реплики высокая, а информация, получаемая при просмотре реплики в микроскопе, достаточно обширна, что дает возможность судить о строении скелета образца, а также его пористости, как в общей массе, так и в отдельных локальных участках.

ՄԻ ՇԱՐՔ ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՑԻՆ ՄԱՆՐԱԿԻՏԱԿՈՎ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Մ. Ս. ԴԱՍՊԱՐՅԱՆ

Մշակված է մի մեթոդ, որը հնարավորություն է տալիս էլեկտրոնային մանրադիտակով ուսումնասիրել տարբեր սիլիկատային փոշիներ: Դրա համար պատրաստվում են լուսնոսկյա-ածխածնային ռեպլիկաներ: Ռեպլիկաները լավ են փոխանցում մասնիկների շափսերը, ձևերը և նրանց դասավորությունը տարածության մեջ:

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF POWDERED
SILICATE MATERIALSM. G. MANVELIAN, E. B. HOVANESSIAN, K. B. HOVANESSIAN and
M. S. GASPARIAN

A new method for the formation of platinum-carbon replica is described for the electron microscopic study of powdered silicate materials. The replicas allow the determination of the size and shape of particles, the character of their packing and the porosity of the silicate material.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. E. Bradley*, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1399 (1956); *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 198 (1958).
2. Сб. под ред. Р. Кейя «Техника электронной микроскопии», Изд. Мир, М., 1965.
3. *Г. С. Грицаенко, Е. С. Рудницкая, А. И. Горшков*, *Электронная микроскопия минералов*, Изд. АН СССР, 1961.
4. *А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян*, *Колл. ж.*, **28**, 663 (1966); **30**, 842 (1968); **31**, 388 (1969).
5. *П. А. Сухарев, М. П. Киселев, П. И. Зубов*, *Колл. ж.*, **29**, 100 (1967).
6. *М. Г. Манвелян*, *Авт. свид. № 72427*, 25—111, 1948.